

УДК 666.651

Р.В. Кривобок, Я.М. Пітак, Г.В. Лісачук, В.В. Волощук, О.О. Гребенюк, М.О. Кудій, В.Ю. Баглай

СПРЯЖЕНІ РЕАКЦІЇ В БАГАТОКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

Прогрес у галузі авіабудування зазвичай визначається функціональними можливостями тих матеріалів, які використовуються при створенні авіаційної техніки. Композиції цельзіан-славсонітової кераміки, що належать до оксидної системи $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ за рахунок високих показників електрофізичних, електродинамічних та експлуатаційних властивостей є перспективними для використання у галузі авіабудування. У зв'язку з цим становить інтерес теоретичне дослідження її субсолідусної будови. У роботі наведені результати розрахунку вільної енергії Гіббса для спряжених реакцій в даній багатокомпонентній системі. Наведено температурні інтервали співіснування комбінацій фаз та побудовано утворені елементарні тетраедри. За результатами проведених теоретичних досліджень встановлено, що розглянута багатокомпонентна система розбивається на 28 елементарних тетраедрів. Підтверджено існування комбінації фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-2\text{SrSiO}_3-\text{BaSiO}_3$ в інтервалі температур 300–1700 К, що утворюють між собою «заповнений трикутник». На основі проведених термодинамічних розрахунків встановлено, що реакція між фазами Ba_2SiO_4 та $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ за температур до 1200 К не відбувається, а в проміжку 1200–1700 К термодинамічно можлива з утворенням комбінації фаз $\text{BaSiO}_3-\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, що утворюють собою «заповнений контур».

Ключові слова: багатокомпонентна система, спряжені реакції, вільна енергія Гіббса, елементарні тетраедри, радіопрозора кераміка.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-156-5-138-145

Вступ

Перспективи розвитку в Україні виробництва електротехнічної кераміки визначаються доступністю сировинних матеріалів, їх низькою вартістю та високому рівню кваліфікації українських матеріалознавців. Все це сприяє створенню конкурентоспроможних продуктів, що відповідають міжнародним стандартам. Таким чином, розробка нових видів електротехнічної кераміки з необхідними електрофізичними характеристиками є важливим завданням сучасної науки та практики у галузі матеріалознавства.

В даний час на основі сполук системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ створюють високотемпературні радіопрозорі керамічні матеріали для космічної та

ракетної техніки. Відомо, що керамічні матеріали на основі композицій даної чотирикомпонентної системи володіють низькими значеннями показників діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат у широкому частотному діапазоні електромагнітних хвиль та широкому температурному інтервалі [1–5]. Оскільки переважно такі матеріали використовують за високих робочих температур, виникає зацікавленість у дослідженні реакцій зазначеної системи за температур експлуатації вище 1200°C.

Чотирикомпонентна система $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та її підсистеми вивчалися у низці досліджень [6–8]. Теоретичну будову системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ раніше надано у роботі [9].

© Р.В. Кривобок, Я.М. Пітак, Г.В. Лісачук, В.В. Волощук, О.О. Гребенюк, М.О. Кудій, В.Ю. Баглай, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

R. V. Kryvobok, Y. M. Pitak, G. V. Lisachuk, V. V. Voloshchuk, O. O. Grebenyuk, M. O. Kudii, V. Yu. Bahlai

Втім, при побудові зазначеної чотирикомпонентної системи авторами враховувалась сполука Al_2SiO_5 та не бралась до уваги сполука $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

Відомо, що в бінарній системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ за температур вище 1100°C модифікації Al_2SiO_5 (силіманіт, андалузит і кіаніт) переходять в фази муліту і кристобаліту зі збільшенням об'єму від 4 до 21%. Виходячи з наведеної інформації, авторами робіт [10,11] при розгляді будови системи $\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ замість фази Al_2SiO_5 у розрахунках враховано фазу $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ та надано свій варіант будови системи, що складалася з 27 елементарних тетрадрів.

Методика дослідження

Розрахунки вільної енергії Гіббса виконували за наступною методикою:

1. Визначаємо ентальпію реакції при 298 K за такою формулою

$$\Delta H_{298p}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ вихідних речовин} \cdot \quad (1)$$

2. Визначаємо ентропію реакції при 298 K за формулою

$$\Delta S_{298p}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta S_{298}^0 \text{ вихідних речовин} \cdot \quad (2)$$

3. Визначаємо коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури реакції, виражаючи його у вигляді $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$

$$\Delta C_{p,298}^0 = \sum \Delta C_{p,298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta C_{p,298}^0 \text{ вихідних речовин} \cdot \quad (3)$$

4. Підставляємо значення ΔH_{298}^0 і $\Delta C_p = f(T)$ у формулу для визначення ΔH_T^0

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (4)$$

5. Знаючи ΔS_{298}^0 і $\Delta C_p = f(T)$, визначаємо ΔS_T^0 за формулою

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (5)$$

6. Знаючи ΔH_T^0 і ΔS_T^0 , визначаємо ΔG_T^0 за формулою

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (6)$$

Результати та обговорення

При вивченні багатокомпонентних систем слід враховувати можливість протікання спряжених реакцій. При цьому найчастіше виходить $D+E=A+B+C$, де фази ABC утворюватимуть «заповнений трикутник». Однак, якщо попарно існуючі фази AB, AC, BC в потрібній комбінації даватимуть реакцію $AB+AC+BC=D+E$ (фази D і E в цьому випадку не реагують з парними фазами

AB, AC і BC), то контур ABC існуватиме, але він виявляється «порожнім», в свою чергу кількість елементарних тетрадрів збільшується з 2 до 3. Реакції такого виду називаються спряженими; без проведення термодинамічного аналізу, навіть за допомогою експериментальних перевірок, інколи вони виявляються непередбачуваними.

Аналіз субсолідусної будови системи $\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [10] показав, що за підвищених температур в цій системі також присутня низка спряжених реакцій. Для виявлення співіснування фаз та будови окремих ділянок системи необхідно провести термодинамічний аналіз цих реакцій.

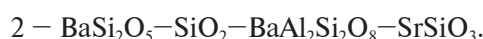
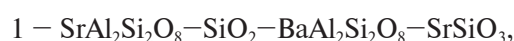
Вихідні термодинамічні константи для розрахунків наведено в таблиці [7,12].

Розглянемо можливі реакції взаємодії фаз в системі та визначимо їх температурні залежності від вільної енергії Гіббса.

Реакція 1



Результати розрахунку та температурну залежність вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 надано на рис. 1. Видно, що $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ реагує з BaSi_2O_5 в інтервалі температур $300\text{--}1700\text{ K}$ з утворенням комбінації фаз $\text{SiO}_2\text{--BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--SrSiO}_3$ («заповнений трикутник»). За таких умов ділянка системи $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--BaSi}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2\text{--BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--SrSiO}_3$ розбивається на 2 елементарні тетраедри (рис. 2):



Реакція 2



Температурну залежність вільної енергії Гіббса для цієї реакції наведено на рис. 3, з якого видно, що в інтервалі температур $300\text{--}800\text{ K}$ фаза $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ реагує з Sr_2SiO_4 із утворенням комбінації фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$, яка складає собою «заповнений трикутник». За температур, вищих за 800 K , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ не взаємодіє з фазою Sr_2SiO_4 , що призводить до появи коноди $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--Sr}_2\text{SiO}_4$. При цьому ділянка системи $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--Sr}_2\text{SiO}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$ розбивається на 2 елементарні тетраедри (рис. 4,а).

За температури вище 800 K $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ не реагує з Sr_2SiO_4 , з'являється конода $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--}$

Вихідні термодинамічні константи

Речовина	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	Коефіцієнти в рівнянні $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^{0.5}$							Діапазон температур, К	Джерело
			a	b	c	d	e	f	g		
SrO	-592,142	53,58	47,46	0,00614	-380000	0	0	0	0	298–2703	[7]
BaO	-548,104	72,069	59,418	0,00818	-156351	0	0	-3762	-0,216	298–2286	
Al ₂ O ₃	-1675,61	50,92	114,77	0,0128	-3544000	0	0	0	0		[12]
(β -Q) SiO ₂	-911,07	41,48	46,94	0,03431	-1130000	0	0	0	0	298–848	[12]
(α -Q) SiO ₂	-911,04758	41,868	60,331788	0,00812	0	0	0	0	0	848–2000	
	$dH(\text{trans})=1,21417$ (при 848 К)										
(α -T) SiO ₂	-906,4422	43,54272	57,107952	0,01105	0	0	0	0	0	390–2000	
SrA2	-4035	181	271,77	0,0388	-7157450	0	-2·10 ⁻⁹	0	0	298–2139	[7]
SrA (LT)	-2349,245	124	158	0,031	-3813450	0	-8·10 ⁻⁹	0	0	298–932	
SrA(HT) (932 К+)	$dH(\text{trans})=2$ (при 932 К)	$dS(\text{trans})=2,146$ (при 932 К)	157	0,026	-3613450	0	-2·10 ⁻⁹	0	0	932–3000	
Sr3A	-3545,865	249	252,12	0,03828	-4373450	0	-2·10 ⁻⁹	0	0	298–2055	
B3A	-3504,317	280	256,836	0,04836	-312702	0	0	-7524	-0,432	298–1877	
BA (LT)	-2324,178	158	170,5	0,022	-5613450	0	0	0	0	298,15–600	
Ba(HT) (600 К+)	$dH(\text{trans})=1,4$ (при 600 К)	$dS(\text{trans})=2,5$ (при 600 К)	138	0,032	0	0	0	0	0	600–2500	
SrS	-1632	95,6	104	0,026	-2113450	0	-100·10 ⁻⁹	0	0	298–2273	
Sr2S (LT)	-2304	155,6	156	0,0235	-2718797	1,40E-05	-5,4·10 ⁻⁹	0	0	298–2400	
Sr2S(HT) (1973 К+)	$dH(\text{trans})=4,277$ (при 1973 К)		217,92							2400–2673	
B2S	-2292,422	176,146	153,553	0,043	-2790728	0	0	0	0	298–1973	
B2S ₃	-4173,22	260,45	259,656	0,11929	-3702702	0	0	-7524	-0,432	298–1731	
BS	-1617,258	108,784	100,249	0,0387	-1959786	0	0	0	0	298–2473	
BAS2 (LT)	-42443	246,5	261,05	0,0664	-5256000	0	0	0	0	298–712	
BAS2(LT) (712 К+)			234	0,108	-250000	0	0	0	0	712–2200	
BAS2(HT) (1863 К+)			$dH(\text{trans})=100$ Дж (при 1590°C)	261,05	0,0664	-5256000	0	0	0	0	
SrAS2 (LT)	-4248	209,854	269,59	0,05784	-5833000	0	0	0	0	298–712	
SrAS2(HT) (712 К+)			256,21	0,08756	-6184000	0	0	0	0	712–1927	
Sr2AS	-3989,732	235,7	261	0,052	-5726900	0	-1E-09	0	0	298–1977	
BS ₂	-2543,2	153,4	153,298	0,0768	-2416351	0	0	-7524	-0,432	298–1710	

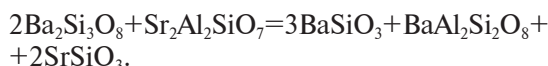
Sr₂SiO₄, а попарно співіснуючі фази Sr₂Al₂SiO₇–SrSiO₃, Sr₂Al₂SiO₇–BaSiO₃ та SrSiO₃–BaSiO₃ в потрібній комбінації («порожній контур») дають реакцію



Таким чином ділянка системи BaAl₂Si₂O₈–Sr₂SiO₄–Sr₂Al₂SiO₇–SrSiO₃–BaSiO₃ розбивається на 3 елементарні тетраедри (рис. 4,б)



Реакція 3



Залежність вільної енергії Гіббса від температури наведено на рис. 5. Із цього графіка видно, що в інтервалі температур 300–1700 К фаза

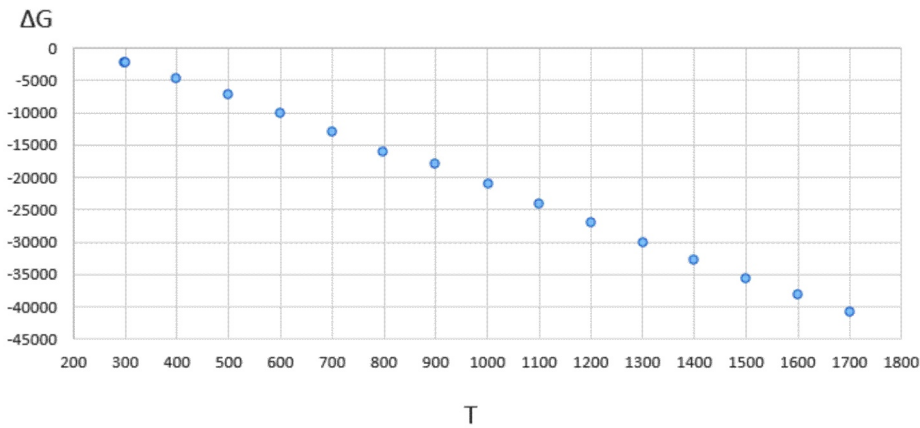


Рис. 1 Залежність вільної енергії Гіббса (Дж/моль) від температури (К) для реакції $SrAl_2Si_2O_8 + BaSi_2O_5 = SiO_2 + BaAl_2Si_2O_8 + SrSiO_3$

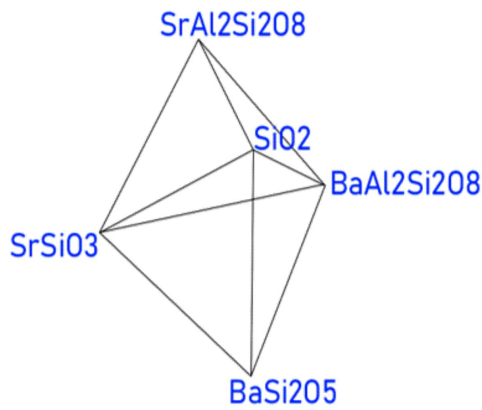


Рис. 2. Елементарні тетраедри ділянки $SrAl_2Si_2O_8 - BaSi_2O_5 - SiO_2 - BaAl_2Si_2O_8 - SrSiO_3$ системи $SrO - BaO - Al_2O_3 - SiO_2$

$Ba_2Si_3O_8$ повністю реагує з $Sr_2Al_2SiO_7$ з утворенням комбінації фаз $BaSiO_3 - BaAl_2Si_2O_8 - SrSiO_3$ («заповнений контур»). При цьому розглянута ділянка системи $Ba_2Si_3O_8 - Sr_2Al_2SiO_7 - BaSiO_3 - BaAl_2Si_2O_8 - SrSiO_3$ розбивається на 2 елементарні тетраедри, які наведено на рис. 6

- 1 – $Ba_2Si_3O_8 - BaSiO_3 - BaAl_2Si_2O_8 - SrSiO_3$,
- 2 – $Sr_2Al_2SiO_7 - BaSiO_3 - BaAl_2Si_2O_8 - SrSiO_3$.

Реакція 4



Залежність вільної енергії Гіббса від температури для цієї реакції наведена на рис. 7. Дані термодинамічних розрахунків показують, що в

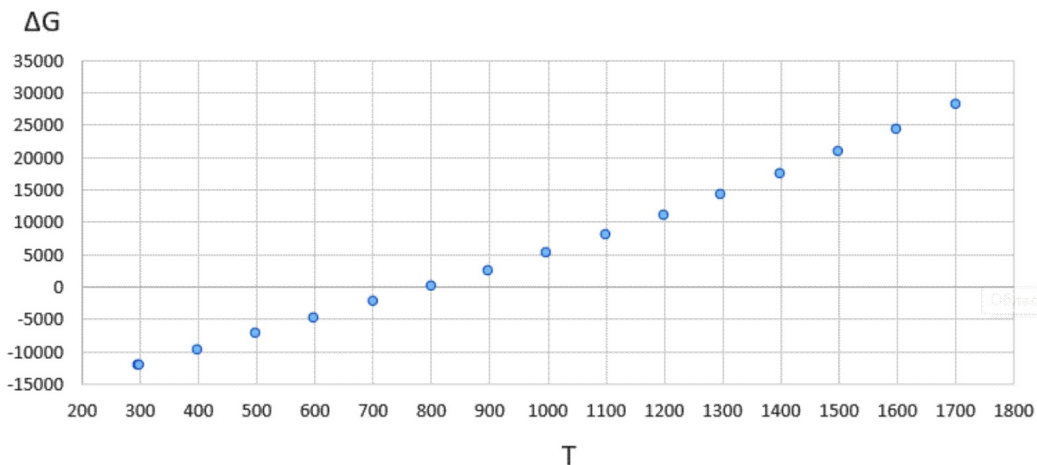


Рис. 3. Залежність вільної енергії Гіббса (Дж/моль) від температури (К) для реакції $BaAl_2Si_2O_8 + 2Sr_2SiO_4 = Sr_2Al_2SiO_7 + 2SrSiO_3 + BaSiO_3$

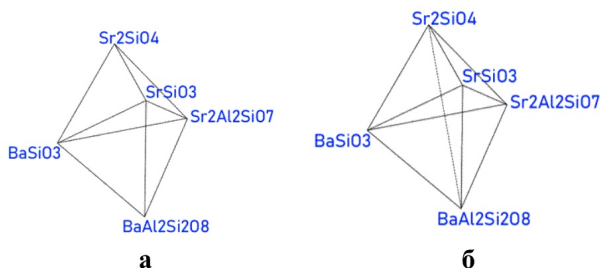


Рис. 4. Елементарні тетраедри ділянки $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--Sr}_2\text{SiO}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$ системи $\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в інтервалі температур 300–800 К (а) і 800–1700 К (б)

інтервалі температур 300–1190 К Ba_2SiO_4 не реагує з $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Фази Ba_2SiO_4 і $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ у цьому випадку не реагують з BaSiO_3 , BaAl_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Комбінація фаз $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ утворює «порожній контур», тобто має місце наступна реакція



В свою чергу, це приводить до того, що ділянка системи $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ розбивається на 3 елементарних тетраедра (рис. 8,а)

- 1 – $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
- 2 – $\text{BaSiO}_3\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
- 3 – $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

В інтервалі температур 1190–1700 К конода $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ зникає, а комбінація фаз

$\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ утворює «заповнений контур». Ділянка системи $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ розбивається на 2 елементарних тетраедри (рис. 8,б)

- 1 – $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,
- 2 – $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--Ba}_2\text{SiO}_4$.

Висновки

За результатами здійснених теоретичних досліджень у системі $\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ встановлена можливість протікання спряжених реакцій, що в окремих випадках приводить до перебудови конод.

Виявлено, що в інтервалі температур 800–1700 К існує конода $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--Sr}_2\text{SiO}_4$. У свою чергу, в інтервалі 300–800 К фаза $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ реагує з фазою Sr_2SiO_4 , за рахунок чого утворюється комбінація фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--}2\text{SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$ («заповнений трикутник»). Також підтверджено існування ще одного «заповненого трикутника» з комбінації фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--}2\text{SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$ в інтервалі температур 300–1700 К.

Дані термодинамічних розрахунків підтверджують, що до температури 1200 К фаза Ba_2SiO_4 не реагує з $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, проте в інтервалі температур 1200–1700 К реакція стає термодинамічно можливою з утворенням комбінації фаз $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ («заповнений контур»).

Отримані дані слід враховувати в подальшому при розгляді субсолідусної будови системи $\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ та можуть використовуватись при розробці складів високотемпературних радіопрозорих керамічних матеріалів в космічній та авіаційній галузях.

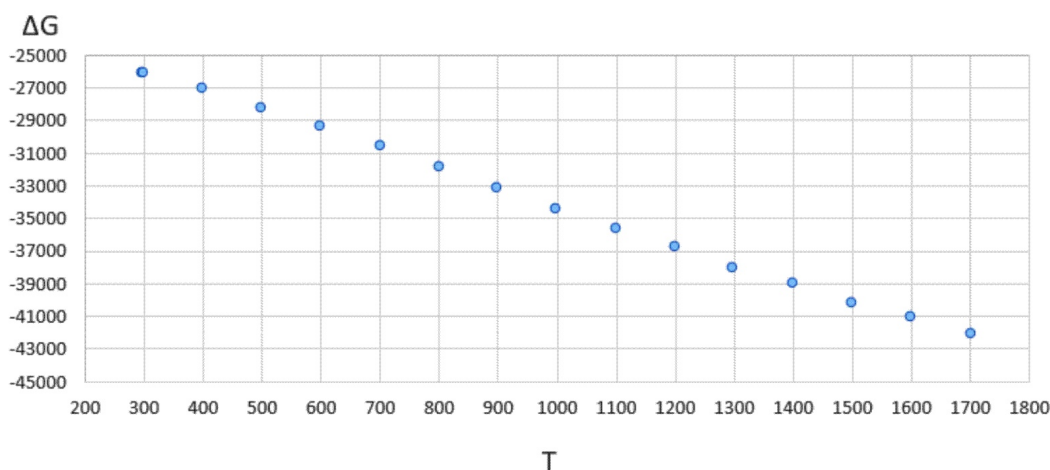


Рис. 5. Залежність вільної енергії Гіббса (Дж/моль) від температури (К) для реакції $2\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = 3\text{BaSiO}_3 + \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{SrSiO}_3$

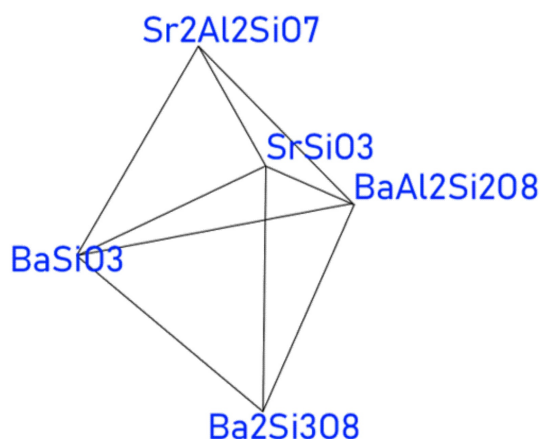


Рис. 6. Елементарні тетраедри ділянки $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{-Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{-BaSiO}_3\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SrSiO}_3$ системи $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в інтервалі температур 300–1700 К

Подяка

Дослідження здійснювались за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проекту 2023.04/0117 «Технологія виготовлення керамічних радіопрозорих вікон для антенно-хвильоводних систем сучасної радіокерованої ракетної техніки».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Electrodynamic* characteristics of ceramics based on $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system in microwave range / Grygoruk V.I., Oliynyk V.V., Launets V.L., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Karputin B.A. // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2017. – Vol.9. – No. 5. – Art. No. 05014.

2. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // *Int. Mater. Rev.* – 2015. – Vol.60. – No. 7. – P.392-412.

3. *Structure* and microwave dielectric properties of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramic with $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ sintering additive / Huang L., Ding S., Yan X., Song T., Zhang Y. // *J. Alloys. Compd.* – 2020. – Vol.820. – Art. No. 153100.

4. *Ultra-high* frequency radio-transparent ceramics of celsian composition based on $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass: microstructure, physical and technical properties / Zaichuk A., Amelina A., Kalishenko Yu., Hordieiev Yu., Rudnieva L. // *J. Chem. Technol. Metall.* – 2022. – Vol.57. – No. 6. – P.1183-1194.

5. *Ceramics* with adjustable dielectric properties based on the system $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ / Lisachuk G., Kryvobok R., Pitak Y., Lapuzina O., Gusarova I., Lisachuk L., Grebenyuk A. // *Przeglad Elektrotechniczny.* – 2018. – Vol.94. – No. 1. – P.163-166.

6. *Solid-state* synthesis of ceramics in the $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system / Fu Y.-P., Chang C.-C., Lin C.-H., Chin T.-S. // *Ceram. Int.* – 2004. – Vol.30. – No. 1. – P.41-45.

7. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Dissertation. – Ecole Polytechnique de Montreal. – 2012. – 349 p.

8. *Exothermic* synthesis of ceramic materials based on barium and strontium aluminosilicates / Podbolotov K.B., Volochko A.T., Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Voloshchuk V.V. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 6. – P.57-64.

9. *The materials* project: a materials genome approach to accelerating materials innovation / Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Davidson Richards W., Dacek S., et al. // *APL Mater.* – 2013. – Vol.1. – No. 1. – Art. No. 011002.

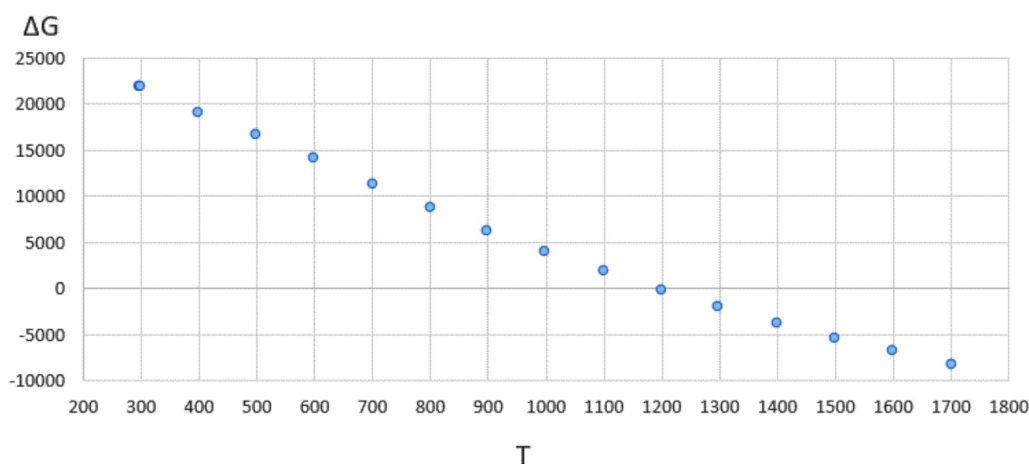


Рис. 7. Залежність вільної енергії Гіббса (Дж/моль) від температури (К) для реакції $4\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 7\text{BaSiO}_3 + \text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

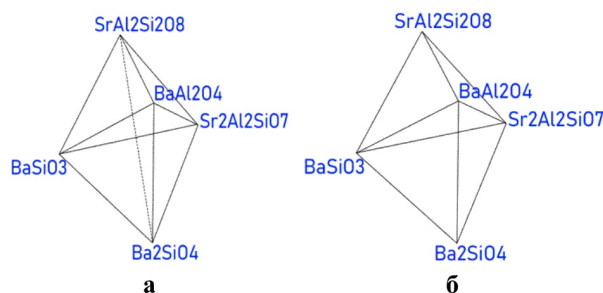


Рис. 8. Елементарні тетраедри ділянки $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--Ba}_2\text{SiO}_4\text{--SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ системи $\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в інтервалі температур 300–1190 К (а) і 1190–1700 К (б)

10. *Theoretical prerequisites for creation of radio transparent ceramic materials based on the system $\text{BaO--SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$* / Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Chefranov E.V., Voloshchuk V.V. // *Achievements of Ukraine and the EU in ecology, biology, chemistry, geography and agricultural sciences: Collective monograph*. – Riga, Latvia: «Baltija Publishing». – 2021. – Vol.2. – P.282-318.

11. *Науково-технічні підходи до вирішення актуальних проблем розбудови сектору безпеки і оборони: колективна монографія / за заг. ред. проф. А.П. Марченка*. – Одеса: Видавничий дім «Гельветика», 2021. – 324 с.

12. *Thermodynamic analysis of solid phase reactions in $\text{SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system* / Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko E.Y., Prytkina M.S. // *Funct. Mater.* – 2016. – Vol.23. – No. 1. – P.71-74.

Надійшла до редакції 20.06.2024

COUPLED REACTIONS IN THE SYSTEM

$\text{SrO--BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

R.V. Kryvobok *, Y.M. Pitak, G.V. Lisachuk, V.V. Voloshchuk, O.O. Grebenyuk, M.O. Kudii, V.Yu. Bahlai

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

* e-mail: krivobok491@gmail.com

Progress in the field of aircraft construction is usually determined by the functional capabilities of those materials that are used for the creation of aircraft equipment. Compositions of celsian-slawnsonite ceramics belonging to the $\text{BaO--SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ oxide system are promising for use in the aircraft industry due to their high operational properties. In this regard, a theoretical study of its subsolidus structure is of great interest. The paper presents the results of calculating the Gibbs free energy for coupled reactions in the selected multicomponent system. The temperature intervals of the coexistence of phase combinations are given and the formed elementary tetrahedra are constructed. According to the results of theoretical studies, it is established that the considered multicomponent system is divided into 28 elementary tetrahedra. The existence of a combination of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{--}2\text{SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$ phases in the temperature range of 300–700 K is confirmed, a «filled triangle» being formed between them. Based on the results of thermodynamic calculations, it is established that the reaction between Ba_2SiO_4 and $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phases does not occur at temperatures up to 1200 K, and it is thermodynamically possible in the range of 1200–1700 K with the formation of a combination of $\text{BaSiO}_3\text{--BaAl}_2\text{O}_4\text{--Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phases, which form a «filled circuit».

Keywords: multicomponent system; coupled reaction; Gibbs free energy; elementary tetrahedral; radiotransparent ceramics.

REFERENCES

- Grygoruk VI, Oliynyk VV, Launets VL, Lisachuk GV, Kryvobok RV, Zakharov AV, et al. Electrodynamic characteristics of ceramics based on $\text{SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system in microwave range. *J Nano- Electron Phys.* 2017; 9(5): 05014. doi: 10.21272/jnep.9(5).05014.
- Sebastian MT, Ubic R, Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. *Int Mater Rev.* 2015; 60(7): 392-412. doi: 10.1179/1743280415Y.0000000007.
- Huang L, Ding S, Yan X, Song T, Zhang Y. Structure and microwave dielectric properties of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramic with $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ sintering additive. *J Alloys Compd.* 2020; 820: 153100. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153100.
- Zaichuk A, Amelina A, Kalishenko Yu, Hordieiev Yu, Rudnieva L. Ultra-high frequency radio-transparent ceramics of celsian composition based on $\text{BaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass: microstructure, physical and technical properties. *J Chem Technol Metall.* 2022; 57(6): 1183-1194.
- Lisachuk G, Kryvobok R, Pitak Y, Lapuzina O, Gusarova I, Lisachuk L, et al. Ceramics with adjustable dielectric properties based on the system $\text{SrO--TiO}_2\text{--SiO}_2$. *Przeglad Elektrotechniczny.* 2018; 94(1): 163-166. doi: 10.15199/48.2018.01.40.
- Fu YP, Chang CC, Lin CH, Chin TS. Solid-state synthesis of ceramics in the $\text{BaO--SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system. *Ceram Int.* 2004; 30: 41-45. doi: 10.1016/S0272-8842(03)00059-2.

7. Shukla A. *Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides* [dissertation]. Ecole Polytechnique de Montreal. 2012. 349 p.

8. Podbolotov KB, Volochko AT, Lisachuk GV, Krivobok RV, Voloshchuk VV. Exothermic synthesis of ceramic materials based on barium and strontium aluminosilicates. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (6): 57-64. doi: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-57-64.

9. Jain A, Ong SP, Hautier G, Chen W, Davidson Richards W, Dacek S, et al. A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mater*. 2013; 1(1): 011002. doi: 10.1063/1.4812323.

10. Lisachuk GV, Kryvobok RV, Chefranov EV, Voloshchuk VV. Theoretical prerequisites for creation of radio transparent ceramic materials based on the system BaO–SrO–Al₂O₃–SiO₂. In: *Achievements of Ukraine and the EU in ecology, biology, chemistry, geography and agricultural sciences. Volume 2*. Riga, Latvia: Baltija Publishing. 2021. p 282-318.

11. Marchenko AP. *Naukovo-tekhnicni pidkhody do vyrishennia aktualnykh problem rozbudovy sektoru bezpeky i oborony* [Scientific and technical approaches to the solution of urgent problems of the development of the security and defense sector]. Odesa: Helvetyka; 2021. 324 p. (in Ukrainian).

12. Lisachuk GV, Kryvobok RV, Zakharov AV, Fedorenko EY, Prytkina MS. Thermodynamic analysis of solid phase reactions in SrO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Funct Mater*. 2016; 23(1): 71-74. doi: 10.15407/fm23.01.071.